ÜBER DIE

DERIVATE DES TOLUYLENDIAMIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT

VON

H. WIESINGER

AUS

GÖTTINGEN.

OSTERWIECK A./HARZ,
BUCHDRUCKEREI VON A. W. ZICKFELDT.
1874.

Vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Hübner unternommen.

Auch an dieser Stelle ergreife ich mit Freude die Gelegenheit, Herrn Prof. Hübner für die gütige Bereitwilligkeit, mit welcher derselbe mich stets bei meinen Studien unterstützte, meinen innigsten Dank zu sagen. Auch kann ich nicht unterlassen, Herrn Dr. Jannasch für die freundliche Theilnahme, die er meinen Arbeiten, während meiner hiesigen Studienzeit schenkte, herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0071

Das Toluylendiamin, dessen Derivate vorliegende Arbeit behandelt, wurde zuerst im Jahre 1861 von Hofmann*) untersucht. Er erhielt dasselbe als krystallinische Masse, welche in der Collin'schen Fabrik von Anilinpräparaten in Paris als Nebenproduct gewonnen wurde, bestimmte die physikalischen Eigenschaften desselben und stellte seine Zusammensetzung durch Elementaranalyse fest.

Das Auftreten eines Toluylendiamin neben dem Anilin lässt sich leicht dadurch erklären, dass erstens das Benzol, welches zur Anilinfabrikation dient, niemals frei ist von Toluol und ausserdem die Nitrirung dieses Gemenges auch bei vorsichtigem Arbeiten leicht zu weit geht, indem statt einer auch eine zweite Nitrogruppe eingeführt wird. Aus dem so erhaltenen Dinitrotoluol muss sodann durch Amidirung vermittelst metallischen Eisens und Essigsäure das Toluylendiamin entstehen, eine Reaction, deren Richtigkeit sich durch einen Versuch leicht nachweisen liesse.

Da mir durch die Güte des Herrn Dr. Alsberg, Chemiker in der Weilerschen Fabrik zu Ehrenfeld bei Cöln, dem ich hiemit meinen besten Dank sage, eine grössere Menge Toluylendiamin zur Verfügung gestellt war, benützte ich die Gelegenheit, diese schön krystallisirte Verbindung und die Mehrzahl der bisher dargestellten Derivate einer nochmaligen Untersuchung zu unterwerfen, wobei mir einige allerdings unbedeutende Differenzen mit früheren Angaben aufstiessen, und dann die Zahl der Derivate durch einige von mir selbst dargestellte zu vervollständigen.

*) Jahresberichte von Kopp und Will 14. 512.

Toluylendiamin.

Ich erhielt das Toluylendiamin durch einmalige Krystallisation aus Wasser gereinigt in grossen, derben, bräunlichen Krystallen, deren einige das Gewicht von ca. 5 Gr. erreichten. Um dieselben einer nochmaligen Reinigung zu unterwerfen, destillirte ich sie aus einer kleinen Retorte, in deren Hals sich die Dämpfe wegen des hohen Siedepuncts (290° C.) zu einer wasserhellen gänzlich farblosen Flüssigkeit verdichteten, die dann bald zu einer krystallinischen festen Masse erstarrte. Bei der Destillation musste hauptsächlich auf eine möglichst gleichförmige Erhitzung der Retorte geachtet werden, um eine Mischung der in die Retorte zurücktretenden Luft mit den heissen Dämpfen des Toluylendiamin zu vermeiden, da sonst sofort eine Oxydation eintrat, die sich durch starke Bräunung kund gab. Wenn sich die Dämpfe einmal zur Flüssigkeit verdichtet hatten, so wirkte die Luft nicht mehr so schnell zersetzend ein; so konnte bei einiger Vorsicht die etwas umständliche Destillation im Kohlensäurestrom umgangen werden.

Als Rückstand der Destillation blieb eine dunkelbraune erstarrende Masse, Zersetzungsproducte und Verunreinigungen des Toluylendiamin, welche nicht weiter untersucht wurden. Eigenthümlicher Weise traten bei der Destillation Schwefelwasserstoffdämpfe auf, die durch angefeuchtetes Bleipapier nachgewiesen wurden.

Um das Toluylendiamin in einzeln ausgebildeten Krystallindividuen zu erhalten, wurde die destillirte Masse in Alkohol unter Einleitung von Kohlensäure in einem Kölbchen gelöst, und von der Luft abgeschlossen der Krystallisation überlassen. So erhielt ich vollständig allseitig ausgebildete, farblose und durchsichtige rhombische Octaeder.

Das auf diese Weise gereinigte Toluylendiamin schmilzt bei 99—100°, siedet bei 290° (Hofmann gibt 280° als Siedepunct an*). Es ist leicht löslich mit alkalischer Reaction in Wasser, Alkohol, Aether, etwas schwerer in Benzol. Es krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln bei ziemlich concentrirter Lösung meistens in rhombischen Spiessen, die oft eine Länge von 3—4 Centimetern annehmen. An der Luft verändern sich die Krystalle nach längerer Zeit, die Lösungen derselben schneller, indem sie eine dunkle bis schwarze Färbung bekommen.

Das Toluylendiamin löst sich leicht in Säuren und bildet mit denselben theilweise sehr schön krystallisirte Verbindungen. Hofmann beschreibt einige derselben, von denen ich das schwefelsaure und das salzsaure Salz nochmals darstellte und analysirte.

Schwefelsaures Toluylendiamin.

Durch Behandlung des Toluylendiamin mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das schwefelsaure Salz, welches aus der Lösung in grossen glänzenden, an der Luft röthlich werdenden monoklinen Tafeln auskrystallisirt. Es hat der Analyse nach die Formel:

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NH_2\,H_2\,SO_4 + 2H_2O, \\ NH_2 \end{cases}$$

während Hofmann das Salz als wasserfrei angibt.

Wasserbestimmung.

Beim Erhitzen auf 130° gaben 0,71425 Gramm lufttrockenen Salzes 0,10175 Gr. Wasser = 14,24 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_6H_3CH_3.(NH_2)_2H_2SO_4$	= 220	= 85,93 Proc.	—
$2H_2O$	= 36	= 14,07 „	14,24 Proc.
	256	100,00	

*) Jahresberichte von Kopp und Will, 14. 512.

Schwefelsäurebestimmung.

0,6125 Gramm wasserfr. Salz gaben 0,666 $BaSO_4$ = 0,2744 H_2SO_4 = 38,418 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_6H_3CH_3.(NH_2)_2$	= 122	= 55,46 Proc.	—
H_2SO_4	= 98	= 44,54 „	44,8 Proc.
	220	100,00	

Salzsaures Toluylendiamin.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und kann nur aus concentrirter Salzsäure krystallisirt erhalten werden. Es bildet so farblose Nadeln. Die Formel dieses Salzes ist:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\,HCl.\\NH_2\end{cases}$$

Bromwasserstoffsaures Toluylendiamin.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und krystallisirt in kurzen farblosen Nadeln. Es besitzt die Formel:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\,HBr.\\NH_2\end{cases}$$

Salzsaures Toluylendiamin-Platinchlorür.

Das Platindoppelsalz entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zu dem salzsauren Toluylendiamin und bildet goldgelbe in Wasser leicht lösliche Nadeln von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\,HCl.PtCl_2.\\NH_2\end{cases}$$

Neun Jahre, nachdem Hofmann die vorstehenden Verbindungen des Toluylendiamin veröffentlicht hatte, beschrieb Ferd. Tiemann*) einige Derivate desselben, die er theils durch Vertretung der Wasserstoffatome der Amidogruppen, theils der Wasserstoffatome des Benzolkernes selbst durch saure Grundstoffe oder Gruppen erhalten hatte. Die erste dieser von ihm beschriebenen Verbindungen ist das

Diacettoluylendiamin.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH.COCH_3\\NH.COCH_3\end{cases}$$ (analysirt von Tiemann.)

Dasselbe entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Toluylendiamin am aufsteigenden Kühler mit Eisessig, ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in glänzenden, langen, weissen Nadeln aus. Es schmilzt nach Tiemann bei 221°, ich fand den Schmelzpunkt 229°.

Um aus dem Diacettoluylendiamin durch Erhitzung und hierauf folgende Wasserabspaltung eine Verbindung zu erhalten, in welcher die Kohlenstoffatome mit dem Stickstoff dichter gebunden sind, wurden 15 Gramm desselben in einer Retorte der Destillation unterworfen. Ich erhielt so eine hellrothe, syrupartige Masse, die sich mit saurer Reaction in Wasser leicht löste. Auf Zusatz von Natronlauge entstand ein gelber, öliger Niederschlag, der sich nach längerem Stehen in der Kälte an dem Boden und an den Wänden des Becherglases absetzte. Darauf wurde dieser Niederschlag gesammelt und mit Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft. Ein Theil des salzsauren Salzes wurde auf Papier abgepresst und mit Natronlauge zerlegt. Nach einigen Tagen schieden sich aus der Lauge lange, etwas bräunliche Spiesse aus, deren Schmelzpunkt 99° zur Genüge be-

*) Ber. d. d. Ges. III. 209. 219.

wiesen, dass ich es wieder mit Toluylendiamin zu thun hatte. Die saure Reaction des Destillates rührte von abgespaltener Essigsäure her, die nur bei vollständiger Zersetzung der Diacetverbindung auftreten konnte. Der Rückstand der Destillation bestand aus Theer und Kohle. Ebenso zersetzte sich das Diacettoluylendiamin, als ich den Versuch unter Zusatz von Zinkchlorid wiederholte, um die Wasserabspaltung zu erleichtern. Man kann demnach annehmen, dass im Toluylendiamin die Amidogruppen keine benachbarten Stellungen einnehmen, also die Verbindung keine Orthoverbindung ist, sondern die beiden Amidogruppen entweder durch die Methylgruppe oder ein oder zwei Wasserstoffatome des Benzolkernes getrennt enthält. Die möglichen Stellungen der verschiedenen Gruppen im Toluylendiamin zu einander wären demnach:

$C_6H_3NH_2.CH_3.NH_2$

oder $C_6H_2CH_3.NH_2.H.NH_2$

„ $C_6HCH_3NH_2H_2NH_2$

„ $C_6HCH_3.H.NH_2H.NH_2$.

Nitrodiacettoluylendiamin (anal. von Tiemann).

$$C_6H_2NO_2\begin{cases}CH_3\\NH.COCH_3\\NH.COCH_3\end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung benützte ich den in neuerer Zeit oft mit günstigem Erfolge angewandten Weg der Nitrirung. Ich löste nämlich, um so weit als möglich sicher zu sein, dass nur eine Nitrogruppe in die Toluylendiaminverbindung eingeführt würde, eine bestimmte Menge desselben in Eisessig und liess auf diese Lösung die molekulare Menge rauchender Salpetersäure mit etwa 12—15 Th. Eisessig vermischt einwirken. Da beim Eingiessen dieses Gemenges in Wasser sich kein unlöslicher Nitrokörper abschied, dampfte ich auf dem Wasserbade zu Trockne. Doch zeigte sich auch hier keine Spur von krystallinischer Natur des Rückstandes, derselbe bestand aus einem dunkelbraunen Theere, der

sich fest an die Porcellanschale angesetzt hatte. Ein zweiter Versuch hatte bessern Erfolg. Fein geriebenes Diacettoluylendiamin wurde in kleinen Mengen bei gewöhnlicher Temperatur in rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei es sich mit dunkelrother Farbe löste, und die Lösung in Wasser eingegossen. Sofort schied sich die Mononitroverbindung als mikrokrystallinisches hellgelbes Pulver ab. Sie ist, wie Tiemann beschreibt in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich, so dass man sie daraus nicht umkrystallisiren kann. Ein besseres Lösungsmittel fand ich im Eisessig, aus welchem ich es in kleinen, citronengelben Nadeln krystallisirt erhielt. Der Schmelzpunkt liegt höher als er im Parafinbade bestimmt werden kann.

Nitrotoluylendiamin. (anal. von Tiemann).

$$C_6H_2NO_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\\NH_2\end{cases}$$

Erhitzt man die Nitrodiacetverbindung mit überschüssiger Natronlauge, so erhält man unter Abspaltung der beiden Acetylreste das Nitrotoluylendiamin. Dasselbe wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser von der Natronlauge getrennt und dann in heissem Wasser gelöst, aus dem es in langen gelben Nadeln, die trocken einen violetten Reflex zeigen, krystallisirt. Es bildet mit Säuren Salze.

Versuche, die Nitrogruppe zu reduciren sind nicht geglückt, vielleicht aus dem Grunde, weil sich der Sauerstoff der Nitrogruppe in dieser Verbindung neben einer grossen Anhäufung von positiven Grundstoffen und Gruppen befindet und so aussergewöhnlich fest gehalten wird.

Bromdiacettoluylendiamin (anal. von Tiemann).

$$C_6H_2Br.\begin{cases}CH_3\\NH.COCH_3\\NH.COCH_3\end{cases}$$

Erhitzt man ein Molekül der Diacetverbindung mit der molekularen Menge Brom, so erhält man das Monobromdiacettoluylendiamin in kleinen weissen Nadeln, unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt über 240°.

Monoacettoluylendiamin (anal. von Tiemann).

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\NHCOCH_3.\end{cases}$$

Erhitzt man ein Molekül Toluylendiamin mit einem Molekül Eisessig längere Zeit am aufsteigenden Kühler, so erhält man neben geringen Mengen der Diacetverbindung das Monoacettoluylendiamin, welches leichter löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol ist, als ersteres und so durch Umkrystallisiren von demselben getrennt wird. Es bildet hellgelbe durchscheinende Prismen, die bei 158—159° schmelzen. Es bildet mit Säuren Salze.

Bibrommonoacettoluylendiamin (anal. v. Tiemann.)

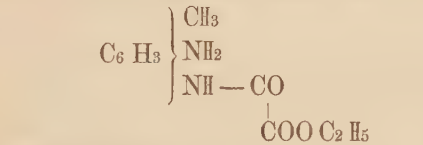
$$C_6HBr_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\\NH.COCH_3\end{cases}$$

Setzt man Bromwasser unter Umschütteln zu dem in Wasser fein vertheilten Monoacettoluylendiamin, so wird das Ganze milchig, und es scheidet sich nach einiger Zeit ein Körper ab, der aus Wasser umkrystallisirt lange, silberglänzende, bei 208° unter Schwärzung schmelzende Nadeln bildet.

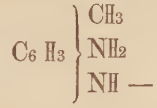
Toluylenoxametan (anal. von Tiemann).

Es ist dies das letzte Derivat des Toluylendiamin, welches Tiemann beschreibt. Er erhielt dasselbe bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Toluylendiamin gelöst in

absol. Alkohol als perlmutterglänzende Blättchen, welche wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol durch Umkrystallisiren leicht reinerhalten werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 168°. Tiemann nimmt für diese Verbindung die Formel an



ohne jedoch für die Richtigkeit derselben einzustehen. Es würde dies ein Oxaläther sein, in welchem unter Verlust von einem Molekül Alkohol der Rest eingetreten wäre.



An diese bis jetzt aufgeführten Derivate des Toluylendiamin reihen sich 2 zuerst von mir dargestellte Verbindungen, nämlich die Toluylendiaminsulfosäure mit ihren Salzen und ein interessanter Körper, welchen ich durch Behandlung des Toluylendiamin mit Kalilauge und Jodaethyl erhalten habe. Die übrigen Derivate, welche durch Benzoylirung des Toluylendiamin, Nitrirung dieser neuen Verbindung und Amidirung, ebenso durch Amidirung der Nitrodiacetverbindung entstanden, werde ich, da es ihnen bis jetzt noch an der gehörigen Vollständigkeit und lückenfreien Reihenfolge mangelt in einer später erscheinenden besonderen Abhandlung zur Sprache bringen.

Toluylendiaminsulfosäure.

Trägt man fein gestossenes Toluylendiamin in kleinen Mengen in Nordhäuser Schwefelsäure ein und erwärmt

mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht eine Monosulfosäure des Toluylendiamin. Dieselbe scheidet sich beim Eingiessen in Wasser krystallinisch ab. Die in der schwefelsauren Lauge gelöste Säure wurde durch Kochen mit Kalkspath in das Calciumsalz übergeführt und die Lösung desselben von dem gleichzeitig entstandenen schwefelsauren Calcium abfiltrirt. Um aus dem Calciumsalze die freie Säure zu gewinnen, musste dieses erst in das Natriumsalz umgesetzt werden, welches sich durch Schwefelsäure leichter zerlegen liess, als ersteres.

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer concentrirten Lösung des Natriumsalzes fällt die freie Säure sofort nieder. Sie bildet mit einander verwachsene durchsichtige Prismen, die stets eine gelbliche Färbung beibehalten. In Wasser, Alkohol und Eisessig ist sie sehr schwer löslich und kann nicht ohne völlige Zersetzung geschmolzen werden. Die basische Natur der Verbindung ist durch die stark saure Sulfigruppe verloren gegangen, so dass sie keine Verbindung mit Säuren eingeht. Mit Metallen gibt sie wohl characterisirte, gut krystallisirende Salze, von denen ich mehrere dargestellt und analysirt habe.

Stickstoffbestimmung.

Diese wurde ausgeführt nach der Methode von Dumas. Die freie Säure wurde auf 100° getrocknet mit chromsauren Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt. So gaben 0,2783 Gr. Säure bei 754 mm. Barometerstand und 18,5° Temperatur 34,75 CC. Stickstoff, entsprechend 14,23 Proc.

Schwefelbestimmung.

Die freie Säure wurde mit der zehnfachen Menge kohlensauren Natriums und einem Theil Salpeter im bedeckten Platintiegel zusammengeschmolzen, die Masse mit Salzsäure gelöst und mit Chlorbarium ausgefällt.

0,385 Gramm Säure gaben 0,4367 $BaSO_4$, entsprechend 0,05997 Schwefel = 15,58 Proc.

	Berechnet.			Gefunden.
C_7	= 84 =	41,58	Proc.	—
H_{10}	= 10 =	4,95	„	—
O_3	= 48 =	23,76	„	—
N_2	= 28 =	13,87	„	14,23 Proc.
S	= 32 =	15,84	„	15,58 „
	202	100,00		

Salze.

1. Toluylendiaminsulfosaures Natrium.

$C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 . SO_2 ONa + 4H_2 O$.

Es wurde dargestellt durch Ausfällen einer Lösung des Calciumsalzes mit kohlensaurem Natrium. Das Filtrat vom kohlensauren Calcium lieferte grosse, schiefe, farblose Tafeln, die denen des Calciumsalzes ähnlich sehen und in Wasser leicht löslich sind.

Wasserbestimmung.

Durch Erhitzen auf 170° verloren 0,196 Gramm lfttrockn. Salzes 0,0478 Gramm Wasser = 24,38 Proc.

	Berechnet.			Gefunden.
$C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 ONa$	= 224 =	75,68	Proc.	—
$+ 4H_2 O$	= 72 =	24,32	„	24,38 Proc.
	296	100,00		

Natriumbestimmung.

Mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht gaben 0,196 Gr. Salz 0,0447 Na_2SO_4 = 0,0086 Na = 7,39 Proc.

	Berechnet.			Gefunden.
$C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 O$	= 201 =	92,23	Proc.	—
Na	= 23 =	7,77	„	7,39 Proc.
	224	100,00		

2. Toluylendiaminsulfosaures Kalium.

$C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 OKa + H_2O$.

Es wurde ebenso erhalten, wie das Natriumsalz; es bildet lange farblose, seidenglänzende Prismen, leicht löslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei ungefähr 160°.

Wasserbestimmung.

Beim Erhitzen auf 160° gaben

a. 0,4827 Gramm lfttr. Salz 0,0384 Gr. Wasser = 6,92 Proc.
b. 0,3934 „ „ „ 0,0273 „ „ = 6,93 „

	Berechnet.		Gefunden.
$C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 OKa$	= 240,1	= 93,03 Proc.	—
$+ H_2O$	= 18	= 6,97 „	6,93 Proc.
	258,1	100,00	

Kaliumbestimmung.

Das wasserfreie Salz wurde mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht. So gaben
0,3661 Gramm Salz 0,1292 Gramm $K_2 SO_4$ = 0,058 Ka = 15,85 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 O$	= 201	= 83,72 Proc.	—
Ka	= 39,1	= 16,28 „	15,85 Proc.
	240,1	100,00	

3. Toluylendiaminsulfosaures Calcium.

$(C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 O)_2 Ca + 6\frac{1}{2} H_2 O$.

In Wasser vertheilte freie Säure wurde mit fein gestossenem Kalkspath gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Salz aus sehr concentrirter Lösung in fischschuppenähnlichen, silberglänzenden Blättchen ab, von denen die Lauge ganz durchwachsen ist, aus weniger concentrirter Lösung erhält man es als sechs- oder achtseitige schiefe, compacte, durchsichtige Tafeln, die bis zu einer beträchtlichen Grösse wachsen. Das Calciumsalz kann, wie die meisten Salze dieser Sulfosäure erst nach

sehr häufig wiederholtem Umkrystallisiren farblos erhalten werden, in nicht ganz reinem Zustande erscheint es gelblich. In Wasser ist es leicht, in absolutem Alkohol unlöslich. Ueber Schwefelsäure im Exsiccator verliert es $2^1/_2$ H_2O, die übrigen 4 H_2O erst bei 170—180°.

Wasserbestimmung.

Um das Vorhandensein von $^1/_2$ H_2O mit Sicherheit nachzuweisen wurde die Wasserbestimmung mehreremals wiederholt.

Beim Erhitzen auf ca. 170° gaben

a. 0,1619 Gr. lfttrockn. Salz.	0,0359 Gr. H_2O	= 21,23 Proc.				
b. 0,1326 „ „ „	0,0278 „	„ „	20,966 „			
c. 0,3638 „ „ „	0,078 „	„ „	21,16 „			Mittel:
d. 0,9139 „ „ „	0,1956 „	„ „	21,402 „			21,22Proc.
e. 1,676 „ „ „	0,356 „	„ „	21,36 „			

	Berechnet.			Gef.
$(C_6H_2(NH_2)_2CH_3SO_2O)_2Ca$	= 442	= 78,891	Prc.	—
$6^1/_2 H_2O$	= 117	= 21,109	„	21,22 Prc.
	559	100,000		

Calciumbestimmung.

Beim Abdampfen des wasserhaltigen Salzes mit Schwefelsäure und Glühen gaben

0,1691 Gr. Salz, 0,04 Gr. $CaSO_4$ = 0,0118 Ca = 6,95 Proc.

	Berechnet.			Gef.
$(C_6H_2(NH_2)_2CH_3SO_2O)_2 + 6^1/_2 H_2O$	= 519	= 92,85	Proc.	—
Ca	= 40	= 7,15	„	6,95 Proc.
	559	100,00		

4. Toluylendiaminsulfosaures Baryum.

$(C_6H_2(NH_2)_2CH_3SO_2O)_2Ba + 6^1/_2 H_2O$.

Wurde dargestellt durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum. Die Salzlösung lässt sich sehr weit eindampfen, ohne dass sich Krystalle ausscheiden. Nach einiger Zeit erstarrt sie dann völlig. Die Krystallform ist der des Calciumsalzes sehr ähnlich. Unter dem Exsiccator wurden einzelne, schön ausgebildete Individuen

erhalten, schiefe, wie es scheint, monokline, farblose Tafeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Es verliert sein Krystallwasser bei ca. 170°.

Wasserbestimmung.

Durch Erhitzen des lufttrocknen Salzes auf 170° verloren 0,3765 Gramm Salz 0,0657 Gramm H_2O = 17,45 Proc.

	Berechnet.		Gef.
$(C_6H_2(NH_2)_2CH_3SO_2O)_2Ba$	= 539	= 82,17 Prc.	—
+ $6\frac{1}{2}H_2O$	= 117	= 17,83 „	17,45 Prc.
	656	100,00	

Baryumbestimmung.

Das wasserfreie Salz wurde mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht. So gaben

0,7886 Gr. Salz 0,3401 Gr. $BaSO_4$ = 0,20 Ba = 25,36 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C_6H_2(NH_2)_2CH_3SO_2O)_2$	= 402	= 74,59 Proc.	—
Ba	= 137	= 25,41 „	25,36
	539	100,00	

5. Toluylendiaminsulfosaures Strontium.

$(C_6H_2NH_2)_2CH_3.SO_2O)_2Sr + 7H_2O$.

Wurde durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Strontium erhalten. Es bildet farblose, durchsichtige, schief abgeschnittne, derbe Prismen. Es ist in Wasser leicht, doch etwas schwerer löslich als das Baryumsalz, in Alkohol ist es unlöslich. Es verliert sein Krystallwasser erst bei 180°.

Wasserbestimmung.

Beim Erhitzen des lufttrocknen Salzes auf 180° gaben 0,4112 Gramm Salz 0,0833 Gr. H_2O = 20,25 Proc.

	Berechnet.		Gef.
$(C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 O)_2 Sr$	= 489,5	= 79,53 Prc.	—
$+ 7H_2 O$	= 126	= 20,47 „	20,25 Prc.
	615,5	100,00	

Strontiumbestimmung.

Eine concentrirte Lösung des Strontiumsalzes wurde mit kohlensaurem Ammonium aufgekocht. Das gefällte kohlensaure Strontium mit schwacher Flamme erhitzt, um Kohlensäureverlust zu vermeiden. Auf diese Weise gaben: 0,3279 Gramm wasserfreies Salz 0,0987 $Sr CO_3 = 0{,}0585$ $Sr = 17{,}84$ Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 O)_2$	= 402	= 82,13 Proc.	—
Sr	= 87,5	= 17,87 „	17,84 Proc.
	489,5	100,00	

6. Toluylendiaminsulfosaures Magnesium.

$(C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 O)_2 Mg + 5H_2 O$.

Wurde erhalten durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Magnesium, als compacte, farblose, schiefwinklige Tafeln, leicht löslich in Wasser. Es entlässt sein Krystallwasser bei c. 170°.

Wasserbestimmung.

Beim Erhitzen auf 170° gaben

0,8448 Gramm lfttrockn. Salz 0,160 Gr. $H_2 O = 18{,}95$ Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 O)_2 Mg.$	= 426	= 81,4 Prc.	
$+ 5H_2 O$	= 90	= 18,6 „	18,95 Prc.
	516	100,00	

Magnesiumbestimmung.

Eine concentrirte Lösung des Salzes wurde mit Ammoniak und phosphorsaurem Natrium versetzt, nach 12

Stunden abfiltrirt und der Niederschlag geglüht. So gaben

0,6848 Gramm wasserfr. Salz 0,1819 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0393 Mg = 5,73 Proc.

	Berechnet.	Gefunden.
$(C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 O)_2$	= 402 = 94,37 Proc.	—
Mg	= 24 = 5,63 „	5,73 Proc.
	426 100,00	

7. Toluylendiaminsulfosaures Mangan.

$(C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 . SO_2 O)_2 Mn + 3H_2 O$.

Es wurde dargestellt aus der freien Säure mit kohlensaurem Mangan. Bei beginnender Kohlensäureentwicklung färbt sich die Flüssigkeit schön roth, bis sie nach vollständiger Umsetzung eine tief purpurrothe Farbe angenommen hat. Nach Eindampfen der Lösung bilden sich schiefe Prismen oder Tafeln, die ganz die Farbe des salpetersauren Kobalts besitzen. An der Luft verwittert es rasch, schon nach einigen Stunden verliert es seinen Glanz und die tiefrothe Farbe, die Krystalle werden undurchsichtig und blass rosenroth. Leicht löslich in Wasser. Verliert sein Krystallwasser bei c. 180°.

Wasserbestimmung.

Durch Erhitzen auf 180° gaben

0,7102 Gramm lfttr. Salz 0,121 Gr. $H_2 O$ = 17,16 Proc.

$(C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3 SO_2 O)_2 Mn$	= 457 = 82,75 Prc.	
$+ 3H_2 O$	= 54 = 17,25 „	17,16 Prc.
	511 100,00	

Manganbestimmung.

Die concentrirte Lösung des Salzes wurde mit kohlensaurem Natrium ausgefällt, das kohlensaure Mangan geglüht und als Manganoxydoxydul gewogen. So gaben

0,5883 Gramm wasserfr. Salz 0,1012 $Mn_3 O_4$ = 0,072 Mn = 12,22 Proc.

	Berechnet.	Gefunden.
$(C_6H_2(NH_2)_2CH_3SO_2O)_2$	= 402 = 87,965 Proc.	—
Mn.	55 = 12,035 „	12,22 Proc.
	457 100,00	

8. Toluylendiaminsulfosaures Blei.

$(C_6H_2(NH_2)_2CH_3 . SO_2O)_2Pb + {}^1/_2H_2O$.

Das Bleisalz wurde durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Blei erhalten. Aus dem stark eingedampften Filtrat schied sich ein weisser Krystallbrei ab, an welchem keine bestimmte Form nachweisbar war; bei ganz langsamer Krystallisation aus nicht zu concentrirter Lösung krystallisirte es dagegen in schönen asbestglänzenden weissen Nadeln aus, welche concentrisch mit einander verwachsen waren. Es ist in Wasser bedeutend schwerer löslich, als alle oben beschriebenen Salze dieser Säure; in Alkohol ist es unlöslich. Bei 170° verliert es sein Krystallwasser, schon bei 130° und längerer Erhitzung zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle.

Wasserbestimmung.

Beim Erhitzen auf 170° gaben

a. 0,2305 Gr. lfttrockn. Salz 0,0043 Gr. H_2O = 1,86 Proc.
b. 1,0102 „ „ „ 0,0172 „ „ = 1,70 „

	Berechnet.	Gefunden.
$(C_6H_2(NH_2)_2CH_3SO_2O)_2Pb$	= 609 = 98,54 Proc.	—
$+ {}^1/_2H_2O$	= 9 = 1,46 „	1,70 Proc.
	618 100,00	

Bleibestimmung.

Das wasserfreie Bleisalz wurde in Wasser gelöst und mit schwefelsaurem Natrium ausgefällt, um die in Wasser schwer lösliche freie Säure als Natriumsalz in Lösung zu bringen. Der Niederschlag wurde mit verdünntem Alkohol nachgewaschen und geglüht. So gaben

0,212 Gr. wasserfreies Salz 0,1054 Gr. $PbSO_4$ = 0,072 Gr. Pb. = 33,96 Proc. Pb.

	Berechnet.	Gefunden.
$(C_6H_2(NH_2)_2CH_3SO_2O)_2$	= 402 = 66,01 Proc.	—
Pb	= 207 = 33,99 „	33,96 Proc.
	609 100,00	

9. Toluylendiaminsulfosaures Zink.

Eine Lösung von Baryumsalz wurde mit Zinkvitriollösung versetzt, von dem gefällten schwefelsauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat erkalten gelassen. Es schieden sich kleine, farblose, filzartig mit einander verbundene Nädelchen aus, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

10. Toluylendiaminsulfosaures Cadmium.

Aus freier Säure mit kohlensaurem Cadmium erhalten, stellte es entweder concentrisch gruppirte, farblose Nadeln dar oder grosse rhombische Tafeln, die von denen des Magnesiumsalzes nicht zu unterscheiden sind. Es ist in Wasser leicht löslich.

11. Toluylendiaminsulfosaures Nickel.

Dargestellt aus freier Säure und kohlensaurem Nickel bildet es sehr kleine, farblose, durchsichtige, schiefe Prismen. Nebenbei entsteht ein basisches Salz, welches als grünlichweisses Pulver niederfällt.

12. Toluylendiaminsulfosaures Kupfer.

Das Kupfersalz wurde erhalten, wie die andern Salze aus kohlensaurem Kupfer und der freien Säure und durch Kochen des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer. Aus der Lösung, die sich sogleich dunkelbraun färbte, krystallisirten nach dem Eindampfen flache Nadeln aus, welche nach beiden Enden in Spitzen auslaufend ganz der

Form einer Magnetnadel glichen. Sie erschienen bei auffallendem Lichte schwarzgrün, bei durchfallendem Lichte rothbraun.

13. Toluylendiaminsulfosaures Uran.

Wurde durch wechselseitige Zersetzung des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Uran gebildet. Es besteht aus kleinen, vielfach mit einander verwachsenen, gelben Tafeln, deren Winkel 90° nahe kommen.

14. Toluylendiaminsulfosaures Thallium.

Wurde wie das Uransalz dargestellt. Es besteht aus kleinen, compacten, farblosen und durchsichtigen Tafeln, die sich nach einiger Zeit an der Luft röthlich färben. Auch die Salzlösung röthet sich bald. Bedeutend unlöslicher, als die übrigen oben beschriebenen Salze fällt es auf Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Thallium zu gelöstem Natriumsalz als eine weisse Krystallmasse aus.

Versuch, die Amidogruppen der Toluylendiaminsulfosäure durch Einwirkung von salpetriger Säure zu verändern.

Ich erwartete durch Einleitung von salpetriger Säure in Toluylendiaminsulfosäure in Wasser suspendirt einen Diazokörper zu erhalten. Die nach Einwirkung der Säure in der nun dunkelbraun gefärbten Lösung sich bewegenden rothbraunen Krystallflitter wurden auf einem Filter gesammelt. Dieselben waren unlöslich, selbst in viel Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig und veränderten sich mit verdünnten Säuren nicht, dagegen trat sofort bei Behandlung mit kohlensaurem Natrium eine Kohlensäureentwicklung ein, so dass ich jedenfalls noch eine Säure vor mir hatte. Zur Characterisirung derselben bildete ich das Cal-

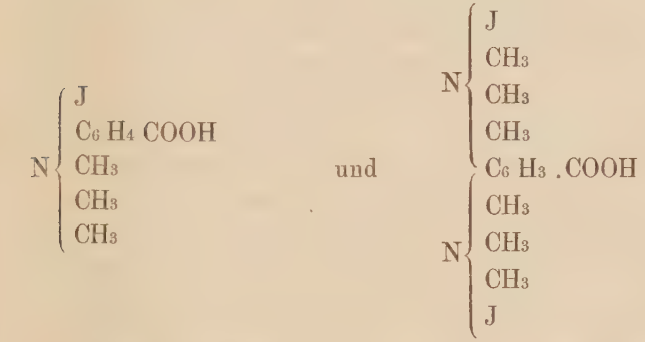
ciumsalz mit gestossenem Kalkspath und erhielt Krystalle, die mit dem vorher dargestellten toluylendiaminsulfosaurem Calcium genau übereinstimmten.

Die Analyse der Krystalle ergab dann mit hinreichender Schärfe, dass der vermeintliche Diazokörper Toluylendiaminsulfosäure war, die unzersetzt zurückgeblieben war und durch die entstandenen löslichen Zersetzungsproducte der Säure die rothbraune Färbung erhalten hatte.

Ebenso konnte ich aus dem Toluylendiamin durch Einleiten von salpetriger Säure nie unlösliche Diazokörper erhalten. Sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung entstand hiebei stets nur eine dunkelrothe bis schwarze Färbung, indem sich die Verbindung vollständig zersetzte.

Tetraaethyldijodtoluylendiamin.

Griess*) hat wichtige Versuche veröffentlicht, welche ebenso, wie die Versuche von Hofmann**) zu zeigen scheinen, dass der Stickstoff der Amidogruppen in der Amido- und Diamidobenzoesäure, wie z. B. der Stickstoff in Tetraethylammonverbindungen sich mit vier Kohlenstoffwerthigkeiten und einem Atom Jod, einer Hydroxydgruppe u. s. w. verbinden kann. Daher



Dieselbe Eigenschaft scheint auch dem Stickstoff im Toluylendiamin zuzukommen.

Nach der von Griess vorgeschriebenen Weise wurde Toluylendiamin, Jodaethyl und alkoholische Kalilauge in einem Kolben zusammengebracht, dessen oben durchbohrter Kork eine lange Glasröhre trug.

Dieselbe diente dazu, das etwa bei der Reactionswärme verdampfende Jodaethyl zu verdichten. Die Umsetzung verlief langsamer, als bei der Diamidobenzoesäure, es dauerte ungefähr 9—10 Tage, bis das Jodaethyl eingewirkt hatte. Aus der vom gebildeten Jodkalium und überschüssigen Alkohol so gut als möglich befreiten Lauge

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. 1872. 1873. 586 und 1874. 39.

**) Jahresber. 1869. 659.

krystallisirten auf Zusatz von Salpetersäure grosse concentrisch gruppirte Nadeln aus, die die Farbe und den metallischen Glanz des Jods zeigten. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus dem sie jedoch schwer wieder zur Krystallisation gebracht werden können. Dampft man die alkoholische Lösung etwas ein, so fällt ein Theil der Verbindung in Form eines schwarzen Theeres aus, der sich auf Zusatz von Alkohol wieder löst. Eine Probe, die ich auf diese Weise umzukrystallisiren versuchte, ging erst nach fünfwöchentlichem Stehen in die krystallinische Modification über. Ich konnte also nicht daran denken, die erhaltene Verbindung, die höchstwahrscheinlich durch freies Jod (aus gelöstem Jodkalium durch die zugesetzte Salpetersäure abgeschieden) anhaftete, durch Umkrystallisiren zu reinigen, sondern musste mich mit der Analyse der rohen Krystalle begnügen.

Dieselben wurden aus der Lauge genommen, auf Fliesspapier getrocknet und längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Eine abgewogene Menge der Substanz wurde darauf in Alkohol gelöst und in einem Kölbchen 9 Tage lang der Einwirkung von Natriumamalgam überlassen. Die Lauge wurde dann von den entstandenen unlöslichen Zersetzungsproducten abfiltrirt und mit viel salpetersaurem Silber versetzt, das ausgefällte Silberhydroxyd in der Flüssigkeit gut durchgerührt um alles Jod zu binden und dann erst mit concentrirter Salpetersäure angesäuert und erwärmt; das zurückbleibende Jodsilber wurde gewogen.

Jodbestimmung.

0,4709 Gramm Substanz gaben 0,4537 Jodsilber, entsprechend 0,2452 Gr. Jod = 52,07 Proc. J.

Während die Formel $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\N(C_2H_5)_3\,J,\\N(C_2H_5)_3\,J\end{cases}$ also

einer sechsfach aethylirten, dijodirten Verbindung, die der

von Griess beschriebenen hexaaethylirten, dijodirten Diamidobenzoesäure entsprechen würde, 46,52 Proc. J verlangt berechnet sich nach der Formel

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\NH(C_2H_5)_2J\\NH(C_2H_5)_2J\end{matrix}$$

deren Analoga sich in Griess' Angaben ebenfalls vorfinden, ein Jodgehalt von 51,837 Proc., der mit dem durch die Analyse gefundenen um 0,2 Proc. differirt. Diese geringe Differenz mag, wie oben gesagt, von dem anhaftenden freien Jod herrühren. Ob die Einwirkung des Jodaethyls überhaupt nur bis zu einer tetraaethylirten, dijodirten Verbindung geführt hat, oder vielleicht die versuchsweise zur Bildung eines salpetersauren Salzes zugesetzte Salpetersäure an einer dahin wirkenden Veränderung der Constitution des Körpers Schuld ist, ist bis jetzt nicht festgestellt, doch ist letztere Annahme weniger wahrscheinlich. Der von Griess erhaltenen sechsfach methylirten, dijodirten Diamidobenzoesäure war die von mir erhaltene Verbindung darin ähnlich, dass weder Salpetersäure noch Schwefelsäure selbst beim Kochen derselben das Jod nehmen konnten.

Anhang.

Salzsaures Metaamidobenzamid.

Um Amidobenzamid darzustellen, behandelte ich das auf gewöhnlichem Wege erhaltene Benzamid mit rauchender Salpetersäure. Statt des Metanitrobenzamids entstand jedoch nur Benzoesäure vom Schmpt. 120—121 °. Dagegen gelang es das Metanitrobenzamid (aus Metanitrobenzoylchlorid mit concentrirtem Ammoniak erhalten) vermittelst Zinn und Salzsäure zu Metaamidobenzamid zu reduciren. Ich erhielt so ein in farblosen, mit einander verwachsenen, grossen Tafeln krystallisirendes Zinndoppelsalz von der Formel

$$C_6H_4NH_2 . CONH_2 . HCl . SnCl_2.$$

Zinnbestimmung.

Das Zinn wurde mit kohlensaurem Natrium ausgefällt und als Zinnoxyd gewogen, so gaben:
0,91325 Gr. trocknes Salz, 0,3762 Zinnoxyd, entsprechend 0,2959 Zinn = 32,4 Proc. Sn.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_7H_9N_2OCl_3$	= 243,5	= 67,36 Proc.	—
Sn	= 118	32,64 Proc.	32,4 Proc.
	361,5	100,00	

Das Salz besitzt also die Formel:

$$C_6H_4NH_2 . CONH_2 . HCl . SnCl_2.$$

Das Doppelsalz wurde in Wasser gelöst und aus erwärmter Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Aus der Lauge krystallisirte das salzsaure Amidobenzamid in langen, glänzenden, farblosen Nadeln aus.

Die Chlorbestimmung bestätigte die Richtigkeit der Formel:

$$C_6 H_4 NH_2 CONH_2 . HCl.$$

Chlorbestimmung.

0,459 Gr. tr. Salz gaben 0,4545 Gr. Chlorsilber, entsprechend 0,1124 Gr. Chlor = 20,48 Proc. Cl.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_7 H_9 N_2 O$	= 137	= 79,43 Proc.	—
Cl	= 35,5	= 20,57 „	20,48 Proc.
	172,5	100,00	

Das Salz, sowie die freie Base sind nicht sehr beständig. So zersetzt sich das Salz schon mit Wasser bei längerem Erhitzen in Salzsäure und Amidobenzoesäure; durch Eindampfen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, wodurch ich die freie Base $C_6 H_4 NH_2 CO NH_2$ erhalten wollte, entstand Chlornatrium, amidobenzoesaures Natrium und Amidobenzoesaures Ammoniak. Das Amidobenzamid ist also sehr geneigt unter Aufnahme der Elemente des Wassers in amidobenzoesaures Ammoniak überzugehen, das natürlich bei Gegenwart einer starken Base Ammoniak entlässt, wie man deutlich durch den Geruch und die Reaction auf feuchtes Lackmuspapier erkennen konnte.

Versuch, die Stellung der Sulfigruppe in der Sulfibenzoesäure nachzuweisen.

Die Untersuchungen über die Substitution eines Wasserstoffatomes im Benzolkern der Benzoesäure haben das wichtige Resultat ergeben, dass chemisch gleichartige Grundstoffe wie Chlor, Brom, Jod und die Nitrogruppe stets in die Benzoesäure eintreten, dass sie zu der Carboxyl-

gruppe eine gleiche Stellung, wie man sagt, immer die Metastellung einnehmen. Alle diese Verbindungen können daher z. B. durch Vertretung der Nitrogruppe in der Metanitrobenzoesäure gebildet werden. Zur Darstellung der zu den Metaverbindungen isomeren Verbindungen dagegen hat man indirecte Wege einzuschlagen. So entstehen die Orthosubstitutionsproducte der Benzoesäure aus der Salicylsäure, die Parachlor-, brom-, jod- und nitrobenzoesäure aus Parachlor- u. s. f. toluol durch Oxydation des Methyls (CH_3).

Dass sich das erwähnte Substitutionsgesetz auch auf den Eintritt der Sulfigruppe in die Benzoesäure (durch directe Sulfurirung derselben mit Schwefelsäureanhydrid) ausdehnen lässe, ist a priori sehr wahrscheinlich, man findet sogar die so entstehende Sulfibenzoesäure in Lehrbüchern als Metasulfobenzoesäure angeführt, jedoch fehlt bis jetzt dafür noch jeglicher Beweis.

Ein solcher würde erst dann geführt sein, wenn es gelänge, irgend eine leicht zersetzliche oder von der Benzoesäure nicht sehr festgehaltene Gruppe, die in derselben nachweisbar die Metastellung einnimmt, durch die Sulfigruppe zu ersetzen. Würde sich dann diese Sulfibenzoesäure mit der aus Schwefelsäure und Benzoesäure entstandenen durch Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Säuren selbst und ihrer Salze als identisch ergeben, so wäre der gewünschte Beweis geführt.

Die Metaverbindung, von welcher ich zu dieser Untersuchung ausging, ist die Metanitrobenzoesäure, die ich durch Behandlung der Benzoesäure mit rauchender Salpetersäure unter Erwärmung erhielt. Um dieselbe von unzersetzter Benzoesäure zu trennen, stellte ich das Natriumsalz dar, das in langen, gelben, durchsichtigen Prismen krystallisirt. Es wurde umkrystallisirt und die freie Nitrobenzoesäure mit Salzsäure abgeschieden.

Die Nitrosäure wurde mit Zinn und Salzsäure in die

Amidoverbindung übergeführt, das entstandene Zinndoppelsalz durch kohlensaures Natrium zersetzt, das Filtrat vom kohlensauren Zinn mit Essigsäure angesäuert und die Amidobenzoesäure mit essigsaurem Kupfer ausgefällt. Dies wurde in Wasser suspendirt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, vom Schwefelkupfer abfiltrirt und die Lauge zur Verjagung der freien Essigsäure abgedampft.

In die möglichst concentrirte alkoholische Lösung der Metaamidobenzoesäure wurde salpetrige Säure eingeleitet und so ein gelber bis rothbrauner Niederschlag von Imidodiazobenzoesäure erhalten. Die Ausbeute wurde durch Zusatz von viel Aether auf das doppelte erhöht.

Die Diazoimidobenzoesäure sollte nun durch Ersetzung der Diazoimidogruppe, welche ja nach dem angegebenen Wege der Entstehung die Metastellung einnehmen musste, durch die Sulfigruppe in Metasulfibenzoesäure übergeführt werden. Zu der Hoffnung, dies zu erreichen, berechtigte die analoge Bildungsweise der Metachlor-brom-fluorbenzoesäuren, die aus Diazoimidobenzoesäure mit HCl, HBr, HFl entstehe nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad COOH \\ C_6H_4\ N{=}N \\ \qquad\quad / \\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l} NH \\ COOH \end{array}\right. \end{array} + HCl = \begin{array}{l} C_6H_4\left\{\begin{array}{l} [1]\,COOH \\ [3]\,Cl \end{array}\right. \\ + C_6H_4NH_2\,COOH \\ + 2N. \end{array}$$

Analog dieser Bildungsweise der Metachlorbenzoesäure würde auch die Reaction der schwefligen Säure auf Diazoimidobenzoesäure durch die Gleichung ausgedrückt sein:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad COOH \\ C_6H_4\ N{=}N \\ \qquad\quad / \\ C_6H^4\left\{\begin{array}{l} NH \\ COOH \end{array}\right. \end{array} + H_2SO_3 = \begin{array}{l} C_6H_4\left\{\begin{array}{l} [1]\,COOH \\ [3]\,SO_2\,OH \end{array}\right. \\ + C_6H_4NH_2\,COOH \\ + 2\ N. \end{array}$$

Metadiazoimidobenzoesäure wurde mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure in böhmische Röhren eingeschlossen und einen Tag lang auf c. 300° erhitzt.

Nach dem Erhitzen enthielten die Röhren eine dunkelrothbraune Lösung und eine in Wasser unlösliche harzartige Masse. Die Lösung enthielt Schwefelsäure, Amidobenzoesäure und einen krystallisirten Körper, der wie es schien, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Amidobenzoesäure war. Chlorbaryum erzeugte in der Lösung desselben einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum. Der harzige Körper, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, stark nach Benzoeaether riechend, wurde vorläufig ununtersucht gelassen.

Um die Bildung von Schwefelsäure durch Oxydation der schwefligen Säure möglichst zu vermeiden, wurde nun eine Lösung von schwefliger Säure in absolutem Alhohol zu dem Versuch angewandt. Im übrigen war das Verfahren dasselbe, wie vorher. Nach der Erhitzung war der Röhreninhalt vollständig gelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade zu Trockne gedampft und hinterliess eine harzige Masse, die der bei dem ersten Versuch erhaltenen völlig glich. Zur Zerstörung der wahrscheinlich hierin enthaltenen Aether wurde mit starker Kalilauge gekocht, von den ausgeschiedenen Zersetzungsproducten abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure eingedampft und mit Alkohol ausgezogen, wodurch das schwefelsaure Kalium zurückgelassen wurde. Die alkoholische Lösung wurde mit kohlensaurem Baryum gekocht und filtrirt. Das Filtrat, welches organisches Baryumsalz enthielt, eingedampft und zum Krystallisiren in eine Kältemischung gesetzt. Die kleinen Krystalle, die sich nach einiger Zeit bildeten, waren offenbar sulfobenzoesaures Baryum, jedoch erhielt ich so wenig von der Verbindung, dass ich mich mit einer qualitativen Nachweisung des Schwefelgehaltes begnügen musste. Eine quantitative Baryumbestimmung

des nicht durch Umkrystallisiren gereinigten Salzes ergab eine Differenz von 0,28 Proc. mit dem nach der Formel des sauren sulfobenzoesauen Baryums (aus dem neutralen durch Zusatz von Säure erhalten) berechneten Baryumgehalt.

Baryumbestimmung.

Durch Fällen aus wässriger Lösung mit Schwefelsäure gaben

0,13875 Gr. tr. Salz 0,053 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,03122 Gr. Baryum = 22,51 Proc. Ba.

	Berechnet.	Gefunden.
$(C_6H_4SO_2OH.COO)_2 + 3H_2O$	= 464 = 77,21 Proc.	—
Ba	= 137 = 22,79 „	22,51 Proc.
	601 100,00	

Wenn wir also annehmen, dass es wirklich sulfobenzoesaures Baryum gewesen ist, das zur Analyse verwandt wurde, so ist die Reaction der schwefligen Säure auf die Imidodiazobenzoesäure in der gewünschten Weise verlaufen; die Imidodiazogruppe ist durch die Sulfigruppe verdrängt worden und diese hat sich dann in die Stellung der ersteren, die Metastellung eingeschoben. Die Menge des erhaltenen sulfobenzoesauren Baryums jedoch, die kaum zu einer Baryumbestimmung hinreichte, konnte natürlich zu vergleichenden Untersuchungen, die mit grösster Schärfe und Genauigkeit zu führen waren, nicht genügen.

Der Beweis, dass die directe Sulfurirung der Benzoesäure die Metasulfobenzoesäure liefert, ist somit noch nicht geführt, jedoch ein Weg gezeigt, der vielleicht durch irgend eine glückliche Modification zu einem günstigen Erfolge führen wird.